

WATER-SOLUBLE GRAFT POLYMER AND PREPARATION AND APPLICATION THEREOF

Publication number: JP8208770

Publication date: 1996-08-13

Inventor: YAMAGUCHI SHIGERU; NISHIBAYASHI HIDEYUKI

Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM IND

Classification:

- international: **C11D3/37; C08F283/06; C11D3/37; C08F283/00;**
(IPC1-7): C08F283/06; C11D3/37

- european:

Application number: JP19950018904 19950207

Priority number(s): JP19950018904 19950207

Report a data error here

Abstract of JP8208770

PURPOSE: To prepare a water-soluble graft polymer which, when incorporated into a surfactant, can provide a detergent compsn. possessing excellent detergency by grafting a plurality of predetermined compds. onto a polyether compd. to impart particular properties. **CONSTITUTION:** 25 to 40wt.%, based on a polyether compd., monomer component comprising pref. 50 to 80mol.% (meth)acrylic acid and pref. 20 to 50mol.% ethylenically unsatd. dicarboxylic acid monomer (e.g. maleic acid) is grafted onto a polyether compd. having a number-average mol.wt. of 250 to 1900, with not less than 80mol.% ethylene oxide being pref. present as the constituent unit, to bring a Ca ion trapping capacity to 40 to 130mg CaCO₃ /g and the gelation resistance to not more than 1.5.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208770

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 283/06	MQU			
C 1 1 D 3/37				

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平7-18904	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)2月7日	(72) 発明者	山口 繁 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒高分子研究所内
		(72) 発明者	西林 秀幸 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒高分子研究所内

(54) 【発明の名称】 水溶性グラフト重合体、その製造方法及び用途

(57) 【要約】

【目的】 特定範囲のカルシウムイオン捕捉能と良好な耐ゲル化性を有するグラフト重合体、その製造方法および該水溶性グラフト重合体と界面活性剤を含有して成る洗剤組成物を提供する。

【構成】 ポリエーテル化合物に(メタ)アクリル酸およびエチレン性不飽和ジカルボン酸系単量体がグラフトしてなり、カルシウムイオン捕捉能が40~130mg CaCO₃/g、耐ゲル化性が1.5以下である水溶性グラフト重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエーテル化合物に（メタ）アクリル酸およびエチレン性不飽和ジカルボン酸系単量体がグラフトしてなり、カルシウムイオン捕捉能が40～130 mgCaCO₃/g、耐ゲル化性が1.5以下である水溶性グラフト重合体。

【請求項2】 エチレンオキシドを80mol%以上構成単位として有する数平均分子量250以上1900以下のポリエーテル化合物（A）に、（メタ）アクリル酸（b1）50～80mol%およびエチレン性不飽和ジカルボン酸系単量体（b2）20～50mol%からなる単量体成分（B）をポリエーテル化合物（A）に対して25～40wt%の使用量でグラフト重合することを特徴とする水溶性グラフト重合体の製造方法。

【請求項3】 単量体成分（b2）としてマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸の群より選ばれる少なくとも1つの単量体を使用し、かつ単量体成分（b2）の使用量の半量以上を予めポリエーテル化合物に混合したのち、残部の単量体成分（B）および重合開始剤を添加し、実質的に溶媒を用いず、120℃以上の温度でグラフト重合する請求項1記載の水溶性グラフト重合体の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の水溶性グラフト重合体、および界面活性剤を含有して成る洗剤組成物。

【請求項5】 請求項1記載の水溶性グラフト重合体0.1～15重量%、およびノニオン性界面活性剤50重量%以上を含有して成る洗剤組成物。

【請求項6】 ノニオン性界面活性剤が、直鎖状第二級アルコールのアルコキシレートである請求項5記載の洗剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エチレンオキシドを主成分とするポリエーテルに、（メタ）アクリル酸を主体とするエチレン性不飽和単量体及びマレイン酸等のエチレン性不飽和ジカルボン酸系単量体がグラフトしてなり、カルシウムイオン捕捉能が40～130 mgCaCO₃/g、耐ゲル化性が1.5以下である水溶性グラフト重合体に関する。

【0002】 また、本発明は水溶性グラフト重合体の製造方法に関する。

【0003】 さらに、本発明は特定の水溶性グラフト重合体と界面活性剤を含有して成る洗剤組成物に関する。

【0004】

【従来の技術】 ポリエーテル化合物に（メタ）アクリル酸をグラフト重合する試みは、現在までにポリウレタン等の種々の用途分野で行われている。例えば、特開昭55-71710号公報には、全仕込量に対し3～15wt%のアクリル酸をポリオキシアルキレン化合物にグラフト重合した重合体とその製造方法が開示されている。しかし、この場合には、得られるグラフト重合体を、洗

剤ビルダーや無機顔料等の分散剤、繊維処理剤等に用いた場合、カルボン酸量が少く、カルシウムイオン捕捉能が低すぎるために、満足な性能が出ないか、また性能を出すためには非常に多くの添加量が必要である。

【0005】 また、特開昭59-62614号公報には、少なくとも1つの疎水基を有するポリグリコールエーテルに、グラフト重合体基準で少なくとも20wt%以上の親水性エチレン性不飽和単量体をグラフト重合したグラフト重合体とその製造方法において、水またはトルエンの溶媒を用いる方法、または無溶媒でも反応温度が90℃以下である方法が開示されている。この方法で得られるグラフト重合体のグラフト効率は低く、グラフトしていない重合体が多く存在し、耐ゲル化性能が、悪いためこのグラフト重合体を洗剤ビルダーや無機顔料等の分散剤に用いた場合、満足な性能が出ず、また液体洗剤用のビルダーとして用いた場合、重合体が分離してしまうという問題がある。

【0006】 さらに、特開平3-177406号公報にも、水溶媒中で重合して得られる同様のグラフト重合体が開示されている。しかし、開示された水溶媒中でグラフト重合する重合方法は、グラフト効率が悪く、得られる重合体の多くは、グラフトしていないポリカルボン酸であり、耐ゲル化性能が、悪く上記用途に使用する場合、目的の性能が得られないという問題がある。

【0007】 このように従来の技術では、特定範囲の最適なカルシウムイオン捕捉能と良好な耐ゲル化性能を有し、洗浄力向上作用が大きく、かつグラフト効率が高い、グラフトしていない重合体の少ないグラフト重合体を、容易に製造することはできなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、（メタ）アクリル酸を主体とするモノエチレン性不飽和単量体及びエチレン性不飽和ジカルボン酸系単量体が、高い含有量でポリエーテルにグラフトされ、かつグラフト率が高く、特定範囲のカルシウムイオン捕捉能と特定範囲の耐ゲル化性を示すことにより洗剤ビルダー、スケール防止剤として使用した場合非常に良好な性能を示す、水溶性グラフト重合体及びその製造方法を提供することを課題とする。又、この水溶性グラフト重合体を含有することにより、洗浄力を大幅に向上させた洗剤組成物を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を改善し、特定範囲のカルシウムイオン捕捉能と特定範囲の耐ゲル化性能を示すことにより洗剤ビルダー、スケール防止剤として使用した場合非常に良好な性能を示す、水溶性グラフト重合体及びその製造方法について鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0010】 すなわち本発明は、ポリエーテル化合物に（メタ）アクリル酸およびエチレン性不飽和ジカルボン

酸系単量体がグラフトしてなり、カルシウムイオン捕捉能が40~130mgCaCO₃/g、耐ゲル化性が1.5以下である水溶性グラフト重合体に関する。

【0011】また本発明は、エチレンオキシドを80mol%以上構成単位として有する数平均分子量250以上1900以下のポリエーテル化合物(A)に、(メタ)アクリル酸(b1)50~80mol%およびエチレン性不飽和ジカルボン酸系単量体(b2)20~50mol%からなる単量体成分(B)をポリエーテル化合物(A)に対して25~40wt%の使用量でグラフト重合することを特徴とする水溶性グラフト重合体の製造方法に関する。

【0012】さらに本発明は、特定の水溶性グラフト重合体、および界面活性剤を含有して成る洗剤組成物に関する。

【0013】本発明で用いられるポリエーテル化合物(A)は、エチレンオキシドを80mol%以上構成単位として有する数平均分子量250以上1900以下のものであり、エチレンオキシド、および他のアルキレンオキシドを、水またはアルコールを開始点として公知の方法で重合することにより得られる。ポリエーテルを得るためのアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール等の炭素数1~22の1級アルコール；炭素数3~18の2級アルコール；t-ブタノール等の3級アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、プロピレングリコール等のジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール類；ソルビトール等のポリオール類が例示される。エチレンオキシドと共重合可能な他のアルキレンオキシドとしては、特に限定はないがプロピレンオキシド、ブチレンオキシドが好ましい。また、エチレンオキシドと共重合可能な他のアルキレンオキシドを、全体として20mol%未満にする必要がある。20mol%以上になると、得られるグラフト重合体のグラフト率が低下する。さらに、ポリエーテル化合物(A)として、上記のようにして得られたポリエーテルのすべての末端、または一部の末端の水酸基を炭素数2~22の脂肪酸、コハク酸、無水コハク酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アジピン酸等のジカルボン酸でエステル化したものも挙げられる。

【0014】また、これらのポリエーテルの分子量は250以上1900以下であり、好ましくは300以上1500以下、より好ましくは400以上1300以下である。分子量が250より小さいとグラフト率が低下し、ゲル化性が悪化する。又分子量が、1900を越える場合、耐ゲル化性が悪化しカルシウムイオン捕捉能が、大幅に低下するという問題がある。

【0015】本発明のグラフト重合体の耐ゲル性は、1.5以下である。耐ゲル性が、1.5を越えた場合、

水中のカルシウムイオンの影響で、グラフト重合体が、不溶化しやすく洗剤ビルダー、スケール防止剤等に使用する場合の性能が、大幅に低下する。耐ゲル性は、1.0以下が好ましく0.5以下がさらに好ましく、0.3以下0.1以上の範囲が最も好ましい。

【0016】本発明のグラフト重合体のカルシウムイオン捕捉能は、ポリマー1g当りで捕捉するカルシウムイオンの量を炭酸カルシウム換算のmg数で表した数値であり、40~130である。40未満の場合、洗剤ビルダー、繊維処理剤等に使用する場合の性能が、大幅に低下する。130を越える場合、耐ゲル性が悪化し好ましくない。カルシウムイオン捕捉能は、60~120が、好ましく80~115が、最も好ましい。

【0017】本発明のグラフト重合体は、例えばポリエーテル化合物(A)に、(メタ)アクリル酸(b1)50~80mol%、およびエチレン性不飽和ジカルボン酸系単量体(b2)20~50mol%からなる単量体成分(B)を、ポリエーテル化合物(A)100wt%に対して25~40wt%の使用量でグラフト重合することにより得られる。

【0018】単量体成分(B)のうち(b1)成分としてアクリル酸を用い、ポリエーテル化合物(A)100wt%に対して25~30wt%の使用量でグラフト重合するのが、より好ましい。25wt%より少ないと、得られるグラフト重合体のカルボン酸密度が少なく、各種の性能、例えばカルシウムイオン捕捉能、分散能等の性能が満足されない。

【0019】エチレン性不飽和ジカルボン酸系単量体(b2)としては、例えばマレイン酸；フマル酸；無水マレイン酸；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル等のマレイン酸のアルキルエステル類；フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル等のフマル酸のアルキルエステル類などが挙げられ、これらの中から1種または2種以上を用いることができる。これらの中でもグラフト重合体のカルボン酸密度を上げ、カルシウムイオン捕捉能、分散能を高める点からマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸が好ましい。

【0020】(メタ)アクリル酸(b1)と、エチレン性不飽和ジカルボン酸系単量体(b2)に、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸の群より選ばれる少なくとも1つを用いる場合、(b2)の半量以上を予めポリエーテル化合物(A)に混合したのち、残部の単量体成分(B)および重合開始剤を添加し、グラフト重合することが特に好ましい。この方法によりマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸のグラフト重合体への導入率を大幅に向上することができる。

【0021】(メタ)アクリル酸(b1)と、エチレン性不飽和ジカルボン酸系単量体(b2)との共重合割合は、(b1)が50~80mol%、(b2)が20~50mol%である。共重合割合は、(b1)が60~75mol%

%、単量体 (b2) が 2.5 ~ 4.0 mol % が耐ゲル化性向上、カルシウムイオン捕捉能の最適化の目的で好ましい。

【0022】(メタ)アクリル酸が 5.0 mol % より少ないと、得られるグラフト重合体の分散能が満足されるものでなく、残存単量体も多くなり好ましくない。(メタ)アクリル酸が 8.0 mol % 以上の場合は、耐ゲル化性が低下し好ましくない。

【0023】グラフト重合は、重合開始剤の存在下で、実質的に溶媒を用いずに行われる。重合開始剤としては、公知のラジカル開始剤を使用することができるが、有機過酸化物が特に好ましい。

【0024】有機過酸化物として例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類；*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルキミルパーオキシド、ジキミルパーオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ) *p*-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ) *p*-ジイソプロピルヘキシン等のジアルキルパーオキシド類；*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシアエステル類；*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレーエート、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類；ジベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類などが挙げられる。

【0025】重合開始剤の量は、特に制限は無いが、モノエチレン性不飽和単量体に対して好ましくは 0.1 ~ 1.5 重量%、より好ましくは 0.5 ~ 1.0 重量%使用する。これより少なくても多くても、ポリエーテルへの単量体のグラフト効率が低下する。また、重合開始剤はあらかじめポリエーテルに添加しておくこともできるが、モノエチレン性不飽和単量体と同時に添加することもできる。

【0026】グラフト重合は実質的に無溶媒で行われるのが、好ましい。水またはアルコール、トルエン等の有機溶剤を用いると、ポリエーテルへの単量体のグラフト効率が低下する。開始剤、モノマー添加の為に溶剤を使用する場合には、その量を極力少なく、好ましくは全量に対して 5 wt % 以下にするか、添加後反応系からただちに留去することが好ましい。

【0027】重合温度は 120℃以上、好ましくは 130℃以上 160℃以下で行われる。120℃より低いとポリエーテルへの単量体のグラフト効率が低下する。また、160℃より高い温度では、ポリエーテルおよびグラフトポリマーの熱分解が起こるおそれがある。

【0028】グラフト重合の際、ポリエーテル化合物 (A) は、その一部または全量を初期に仕込むことが好ましい。また、単量体 (b2) に、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸を用いる場合は、単量体 (b2) の使用量の半量以上をポリエーテル化合物 (A) と共に初期に仕込むことが好ましい。そして、残りの単量体と開始剤を、ポリエーテルを 120℃以上に加熱した後、別々に滴下する。この時、ポリエーテル化合物 (A) の一部を初期に仕込む場合は、残りのポリエーテル化合物 (A) は、開始剤または単量体と混合して滴下することもできる。

【0029】得られた重合体は分散剤、スケール防止剤として、そのまま水やアルコール等の溶剤に溶解して使用することもできるが、塩基を添加して使用することもできる。塩基としては、例えばナトリウム塩、カリウム塩等の 1 価金属塩、カルシウム塩等の 2 価金属塩、アルミニウム塩等の 3 価金属塩、アンモニウム塩、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩を挙げることができる。その際には、溶剤として水が好ましい。

【0030】本発明の水溶性グラフト共重合体は、良好な耐ゲル性と最適なカルシウムイオン捕捉能を有するため、洗剤組成物として配合した場合非常に良好な洗浄性能を発揮する。本発明の洗剤組成物中の水溶性グラフト共重合体の配合量は、0.1 ~ 1.5 重量%の範囲が、洗浄力が良く好ましく、0.3 ~ 1.0 重量%が、より好ましく 0.5 ~ 5 重量%が、最も好ましい。本発明の水溶性グラフト共重合体を含む洗剤組成物は、界面活性剤および必要に応じて酵素を配合して使用することもできる。

【0031】界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤およびカチオン界面活性剤を好ましく使用することができる。

【0032】アニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸またはエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニルリン酸エステルまたはその塩等を挙げることができる。

【0033】ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高

級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコキシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミノオキサイド等を挙げることができる。

【0034】両性界面活性剤としては、カルボキシ型またはスルホベタイン型両性界面活性剤等を挙げることができる。カチオン界面活性剤としては、第4アンモニウム塩等を挙げることができる。

【0035】これらの界面活性剤の配合量は、5～70重量%配合するのが好適であり、20～60重量%の配合がより好ましい。但し、ノニオン性界面活性剤を配合する場合は、ノニオン性界面活性剤を50重量%以上、好ましくは60重量%以上、最も好ましくは、70重量%以上が、洗浄力向上及び工業用洗剤として使用した場合の計量操作の簡略化の目的で好ましい。

【0036】本発明の水溶性グラフト重合体を含む洗剤組成物に配合される酵素としては、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ等を使用することができる。特に、アルカリ洗浄液中で活性が高いプロテアーゼ、アルカリリパーゼおよびアルカリセルラーゼ等が好ましい。酵素の配合量は、0.01～5重量%が好ましい。この範囲を外れると、界面活性剤とのバランスがくずれ、洗浄力を向上させることができない。

【0037】本発明の水溶性グラフト重合体を含む洗剤組成物には、必要に応じて、公知のアルカリビルダー、キレートビルダー、再付着防止剤、蛍光剤、漂白剤、香料等の洗剤組成物に常用される成分を配合してもよい。また、ゼオライトを配合してもよい。アルカリビルダーとしては、珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩等を用いることができる。キレートビルダーとしては、ジグリコール酸、オキシカルボン酸塩、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）、DTPA（ジエチレントリアミン六酢酸）等を用いることができる。

【0038】本発明の水溶性グラフト重合体は、水に難溶性の無機物または有機物の分散剤として良好な性能を発揮する。たとえば、紙コーティングに用いられる重質ないし軽質炭酸カルシウム、クレイ等の無機顔料の分散剤、セメント、石炭などの水スラリー用分散剤として良好な性能を発揮する。その他にも、冷却水系、ボイラー水系、海水淡水化装置、パルプ蒸解釜、黒液濃縮釜での炭酸カルシウム、シリカ、亜鉛等のスケール防止用水処理剤、染色助剤や繊維の帯電防止助剤等の繊維処理剤にも使用することができる。

【0039】さらに、本発明の水溶性グラフト重合体は、架橋剤で架橋することで吸水性樹脂として使用することができる。本発明の製造方法により得られる水溶性グラフト重合体はグラフト率が高いため、架橋剤で架橋してなる吸水性樹脂は可溶分が少なく、また、ポリエーテルを主鎖に含むために耐塩性の高い吸水性樹脂が得られる。架橋は公知の方法で行われ特に制限はないが、好

ましくはグラフト重合体のカルボン酸と架橋剤の反応で行われる。

【0040】

【実施例】

（実施例1）温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量1000のポリエチレングリコール200重量部、マレイン酸22重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して溶融させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145～147℃に保ちながら、アクリル酸50重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド2.5重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後20分間攪拌を続けた。冷却後、投入したアクリル酸およびマレイン酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液（10%溶液）を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体1のナトリウム塩水溶液を得た。

【0041】（カルシウムイオン捕捉能の測定）下記条件で作製した炭酸カルシウム水溶液に、下記の条件下で、グラフト重合体1のナトリウム塩水溶液を添加し攪拌して、この攪拌前後における炭酸カルシウム水溶液中のカルシウムイオン濃度を、オリオン社製イオンアナライザー（EA920）を用いオリオン社製カルシウム電極（93-20）により測定し、攪拌前後の濃度差から、ポリマーが捕捉したカルシウムイオン量を炭酸カルシウム換算mg数で求めて、その数値をこのポリマーのカルシウムイオン捕捉能とした。結果を表1に記した。

【0042】カルシウムイオン捕捉能測定条件：

容器：100ccビーカー

液：Ca²⁺ 1.0×10⁻³ mol/L水溶液
50cc

ポリマー：10mg（固形分換算、グラフト重合体1のナトリウム塩）

温度：25℃

攪拌時間：10分間（スターラー使用）

（耐ゲル化性の測定）以下の条件で作製したCaCl₂、硝酸亜鉛試験液に、下記の条件で、グラフト重合体1のナトリウム塩水溶液を添加し、ゲル化させた後、試験液の吸光度を測定し、得られた数値をもって、このポリマーの耐ゲル化性とした。数値が小さい程、耐ゲル化性が高く、良好なグラフト重合体であることをしめす。

【0043】耐ゲル化性の測定条件：

1. 硝酸亜鉛6水和物10g、塩化カルシウム2水和物10g、濃度25重量%のグラフト重合体のナトリウム塩水溶液を10g、さらにイオン交換水10gを加え、トータル40gの試験液を調整した。

【0044】2. この試験液を密閉し、80℃の恒温槽中に30分間静置した後、島津分光光計セルでUV波長380nmで吸光度を測定した。

【0045】3. 得られた数値をもって耐ゲル化性とし

た。即ち、この数値が小さいほど耐ゲル化性に優れている。これらの結果は、表1に示した。

【0046】（実施例2）実施例1と同様の反応器に、平均分子量1000のモノメトキシポリエチレングリコール400重量部、マレイン酸22重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融させ、攪拌下で130℃まで昇温した。次に、温度を130～132℃に保ちながら、アクリル酸53重量部、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド5重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後80分攪拌を続けた。冷却後、投入したアクリル酸およびマレイン酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液（10%溶液）を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体2のナトリウム塩水溶液を得た。実施例1と同様の分析を行い、結果を表1に示した。

【0047】（実施例3）実施例1と同様の反応器に、平均分子量500のポリエチレングリコール200重量部、マレイン酸20重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を146～147℃に保ちながら、アクリル酸20重量部、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド5重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後1時間攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液（10%溶液）を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体3のナトリウム塩水溶液を得た。実施例1と同様の分析を行い、結果を表1に示した。

【0048】（実施例4）実施例1と同様の反応器に、平均分子量500のポリエチレングリコール200重量部、マレイン酸20重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融させ、攪拌下で150℃まで昇温した。次に、温度を150～152℃に保ちながら、メタクリル酸30重量部、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド3重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、滴下したメタクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液（10%溶液）を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体4のナトリウム塩水溶液を得た。実施例1と同様の分析を行い、結果を表1に示した。

【0049】（実施例5）実施例1と同様の反応器に、平均分子量700のモノメトキシポリエチレングリコール100重量部、マレイン酸15重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145～147℃に保ちながら、アクリル酸15重量部、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド3重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後1時間攪拌を続けた。

【0050】冷却後、水酸化ナトリウム水溶液（10%溶液）を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体5のナトリウム

塩水溶液を得た。実施例1と同様の分析を行い、結果を表1に示した。

【0051】（比較例1）実施例1において、アクリル酸の使用量を50重量部のかわりに100重量部とした以外は、実施例1と全く同様にして比較グラフト重合体1のナトリウム塩水溶液を得た。実施例1と同様の分析を行い、結果を表2に示した。

【0052】（比較例2）実施例1において、アクリル酸の使用量を3重量部とした以外は、実施例1と全く同様にして比較グラフト重合体2のナトリウム塩水溶液を得た。実施例1と同様の分析を行い、結果を表2に示した。

【0053】（比較例3）実施例2において、マレイン酸を使用しなかった以外は、実施例2と全く同様にして比較グラフト重合体3のナトリウム塩水溶液を得た。実施例1と同様の分析を行い、結果を表2に示した。

【0054】（比較例4）実施例1において、平均分子量1000のポリエチレングリコール200重量部のかわりに、平均分子量3000のポリエチレングリコールを用いた以外は、実施例1と全く同様にして比較グラフト重合体4のナトリウム塩水溶液を得た。実施例1と同様の分析を行い、結果を表2に示した。

【0055】（実施例6）グラフト重合体（1）～（5）の洗剤組成物としての性能を評価するため、以下に示す洗浄性試験を行い、結果を表6に示した。

【0056】（試験法）

1. 表3に示した成分の人工汚垢を四塩化炭素中に分散させて人工汚垢液を調製し、綿の白布をこの人工汚垢液を通した後、乾燥、切断することにより、10cm×10cmの汚染布を作成した。

【0057】2. 表4に示した洗剤組成物を用いて、表5に示した洗濯条件で汚染布の洗濯を行い、汚染布を乾燥した後、反射率の測定を行なった。

【0058】3. 以下の式から洗浄率を求めた。

【0059】洗浄率＝（洗浄後の反射率－洗浄前の反射率）／（白布の反射率－洗浄前の反射率）×100

（比較例5）比較グラフト重合体（1）～（4）を実施例6と同様に評価し結果を表7に示した。

【0060】（実施例7）グラフト重合体（1）～

（5）の洗剤組成物としての性能を評価するため、以下に示す洗浄性試験を行い、結果を表11に示した。

【0061】（試験法）

1. 表8に示した成分の人工汚垢を四塩化炭素中に分散させて人工汚垢液を調整し、綿の白布をこの人工汚垢液を通した後、乾燥、切断することにより、10cm×10cmの汚染布を作成した。

【0062】2. 表9に示した洗剤組成物を用いて、表10に示した洗濯条件で汚染布の洗濯を行い、汚染布を乾燥した後、反射率の測定を行なった。

【0063】3. 以下の式から洗浄率を求めた。

【0064】洗浄率＝（洗浄後の反射率－洗浄前の反射率）／（白布の反射率－洗浄前の反射率）×100

（比較例6）比較グラフト重合体（1）～（4）を実施例7と同様に評価し結果を表12に示した。

【0065】

【表1】

実施例	グラフト重合体	カルシウムイオン 捕捉能 (mg CaO ₃ /g)	耐ゲル化性
1	(1)	120	0.7
2	(2)	50	0.2
3	(3)	70	0.3
4	(4)	80	0.5
5	(5)	120	0.8

【0066】

【表2】

比較例	比較 グラフト重合体	カルシウムイオン 捕捉能 (mg CaO ₃ /g)	耐ゲル化性
1	(1)	150	1.7
2	(2)	38	1.8
3	(3)	38	1.6
4	(4)	38	1.9

【0067】

【表3】

汚泥組成

成 分	重量%
カーボンブラック（油化学協会指定）	0.5
粘土	49.75
ミリスチン酸	8.3
オレイン酸	8.3
トリステアリン酸	8.3
トリオレイン	8.3
コレステリン	4.38
コレステリンステアレート	1.09
パラフィンロウ（m.p.50～52℃）	0.552
スクワレン	0.552

【0068】

【表4】

洗浄組成物

成 分	重量%
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸 ナトリウム（C=11.5）	20
ポリオキシエチレンアルキル エーテル（C=12，EO=8）	15
ゼオライト	20
酵素（プロテアーゼ）	0.5
グラフト重合体ナトリウム塩粉末	20
炭酸ナトリウム	15
1号珪酸トリウム	9.5

【0069】

【表5】

洗濯条件

洗濯条件	
温 度	5℃
浴 比	1/60
洗浄濃度	0.8%
水 質	水道水
ターボメータ	10分間

ターボメータ：上島製作所（株）製

【0070】

【表6】

洗浄性試験結果

グラフト重合体	洗浄率 (%)
(1)	86.4
(2)	85.2
(3)	87.3
(4)	85.5
(5)	87.8

【0071】

【表7】

比較グラフト重合体	洗浄率 (%)
(1)	66.7
(2)	65.8
(3)	63.8
(4)	65.2

【0072】

【表8】

汚泥組成

成 分	重量%
カーボンブラック (油化学協会指定)	0.5
粘土	49.75
ミリスチン酸	8.3
オレイン酸	8.3
トリステアリン酸	8.3
トリオレイン	8.3
コレステリン	4.38
コレステリンステアレート	1.09
パラフィンロウ (m.p. 50~52℃)	0.552
スクワレン	0.552

【0073】

【表9】

洗浄組成物

成 分	重量%
ポリオキシエチレンアルキル エーテル (C=12, EO=8)	89.5
酵素 (プロテアーゼ)	0.5
グラフト重合体ナトリウム塩粉末	5
エタノール	5

【0074】

【表10】

洗濯条件	
温 度	20℃
浴 比	1/60
洗剤濃度	0.8%
水 質	水道水
ターゲットメータ	10分間

ターゲットメータ：上島製作所 (株) 製

【0075】

【表11】

洗浄組成物としての評価

実施例	グラフト 重合体	洗浄率 (%)
1	(1)	95
2	(2)	94
3	(3)	95
4	(4)	93
5	(5)	95

【0076】

【表12】

洗剤組成物としての評価

比較例	比較グラフト重合体	洗淨率 (%)
1	(1)	68
2	(2)	65
3	(3)	67
4	(4)	66